UNIVERSITE MOHAMMED V
FACULTE DES SCIENCES
RABAT – AGDAL

Année universitaire 2013 / 2014
SMP4 - Module 16 - Physique 7

TD de Thermodynamique II
Série n° 2

Exercice 1 : Soient les différentielles : $dH = C_p dT + (h+v)\,dP$, et $dS = (Cp/T)dT + (h/T)\,dP$, où C_p et h sont les coefficients calorimétriques relatifs au système monophasé étudié.

1) En explicitant les relations imposées par le fait que dH et dS sont des différentielles totales exactes, déterminer le coefficient h. En déduire le coefficient $(\partial C_p / \partial P)_T$.

2) On s'intéresse à l'équation d'état des gaz parfaits PV – nRT = 0, calculer h. Montrer que C_p ne dépend pas de P. Calculer alors les fonctions d'état H et S en supposant que C_p ne dépend pas de T.

3) On s'intéresse successivement aux équations d'état :

$$P(V - nb) - nRT = 0 \qquad \text{et} \qquad (P + n^2 a / V^2)(V - nb) = nRT.$$

Reprendre la question 2 avec les mêmes hypothèses.

Exercice 2 : Transformation polytropique d'un gaz parfait

1) Montrer que pour une mole de gaz parfait, on a : $dU = C_{vm}\,dT$, et $dH = C_{pm}\,dT$, où C_{pm} et C_{vm} sont les capacités thermiques molaires respectivement à pression et volume constants. Exprimer C_{pm} et C_{vm} en fonction de la constante des gaz parfaits R et du rapport constant $\gamma = C_{pm} / C_{vm}$.

2) Ce gaz subit une transformation polytropique entre l'état 1 (T_1,V_1,P_1) et l'état 2 (T_2,V_2,P_2).
Une transformation est dite polytropique si à chaque instant le système est dans un état d'équilibre interne et vérifie PV^k = cte, où k est une constante positive fonction des conditions expérimentales.
Montrer que le travail échangé par la mole de gaz au cours de la transformation s'écrit :

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{k - 1}.$$

3) En déduire une expression du transfert thermique Q sous la forme $Q = C_m (T_2 - T_1)$. On exprimera C_m en fonction de k et γ.

4) Donner une interprétation physique de la quantité C_m.

5) Donner la valeur de C_m ainsi qu'une interprétation physique de cette valeur dans les cas suivants : $k = 0$, $k = 1$, $k = \gamma$ et $k \to \infty$..

Exercice 3 : On fait subir à un gaz parfait une transformation isotherme à T_o qui le fait passer de la pression P_1 à la pression P_2. On note c_p et c_v les chaleurs spécifiques respectivement à pression et à volume constant.

1) Donner l'expression différentielle de l'énergie interne U du gaz en fonction des variables P et T. En déduire celle de l'entropie S en fonction des mêmes variables.

2) La transformation étant réversible, calculer les énergies travail W_r et chaleur Q_r mises en jeu. Calculer la variation d'entropie ΔS du gaz.

3) La transformation étant irréversible, on impose tout au long de la transformation une pression extérieure P_2.

3.a) Calculer les énergies travail W_i et chaleur Q_i mises en jeu.

3.b) Etudier la quantité $\Delta S - Q_i / T_o$ en fonction de P_2 / P_1. Conclure.

3.c) Etudier la quantité $W_i - W_r$ en fonction des valeurs de P_2 / P_1. Conclure.

4.a) Le gaz n'est pas parfait, la transformation est réversible, à partir du premier et du second principes de la thermodynamique, exprimer l'énergie travail W_r en fonction de ΔU, ΔS et T_o.

4.b) Que pensez-vous de la quantité $W_i - W_r$.

exosup.com

exosup.com page facebook

Corrigé Exercice 1 :

1) $dH = C_p dT + (h+V)\,dP$ et $dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$

dH est une différentielle totale exacte $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (1)

dS est une différentielle totale exacte $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial (C_p/T)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial (h/T)}{\partial T}\right)_P$

$\rightarrow$ $\frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T + C_p\left(\frac{\partial (1/T)}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T^2}$

$\left(\frac{\partial (1/T)}{\partial P}\right)_T = 0$ $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P - \frac{h}{T}$ (2)

(1) = (2) $\rightarrow$ $h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$ (3)

2) $PV - nRT = 0$ $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ $\rightarrow$ $h = -V$.

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = 0$. $\rightarrow$ C_p ne dépend pas de P.

On supposant que C_p ne dépend pas de T :

$dH = C_p dT + (h+V)dP$ $\rightarrow$ $dH = C_p dT$ $\rightarrow$ $H = C_p T + H_o$

$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$ $\rightarrow$ $dS = C_p \frac{dT}{T} - nR\frac{dP}{P}$ $\rightarrow$ $S = C_p.\ln(T) - nR.\ln(P) + S_o$.

3) On reprend la démarche de la question précédente avec les résultats généraux de la question 1.

a) $P(V - nb) = nRT$ $\Rightarrow$ $(V - nb) = \frac{nRT}{P}$ $\Rightarrow$ $V = \frac{nRT}{P} + nb$

$\Rightarrow$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ $\Rightarrow$ $h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nb - V$

$dH = C_p dT + nb.dP$ $\Rightarrow$ $H = C_p T + nb.P + H_o$

$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$ $\Rightarrow$ $S = C_p.\ln(T) - nR.\ln(P) + S_o$

$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = 0$ $\rightarrow$ C_p ne dépend pas de P.

b) $(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ $\Rightarrow$ $PV + \frac{n^2 a}{V} - \frac{n^3 ab}{V^2} = nRT + nbP$

$\Rightarrow$ $\left[P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2n^3 ab}{V^3}\right] dV = nRdT$

$\Rightarrow$ $\left[P + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{2n^2 a}{V^3}(V - nb)\right] dV = nRdT$ (4)

Le terme $\frac{n^2a}{V^2}$, correctif de la pression P, est introduit par Van Der Waals pour tenir compte des interactions entre les molécules gazeuses d'un gaz réel. Pour une quantité fixe de gaz, plus le volume V est grand et plus les molécules sont éloignées les unes des autres. Le terme $\frac{n^2a}{V^2}$ devient d'autant plus faible que le volume est grand, et en première approximation, le terme $\frac{2n^2a}{V^3}(V-nb)$ pourra être négligé. L'équation (4) se réduit alors à :

$$\left[P+\frac{n^2a}{V^2}-\frac{2n^2a}{V^3}(V-nb)\right]dV \approx \left[P+\frac{n^2a}{V^2}\right]dV = \frac{nRT}{(V-nb)}dV = nRdT$$

$$\Rightarrow \quad \frac{nRT}{(V-nb)}dV = nRdT \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-nb}{T} \quad \Rightarrow \quad h = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = nb - V$$

Les expressions de H et S seront les mêmes que celles obtenues à la question **3a)**.

Corrigé Exercice 2 :

1) $dU = \delta Q - PdV \quad \rightarrow \quad$ à volume constant : $dU = \delta Q \quad$ et $\quad \delta Q = C_V dT$

$\rightarrow \quad dU = C_V dT = mc_V dT = nMc_V dT = nC_{vm} dT$

De même : $dH = dU + d(PV) = \delta Q + VdP \quad \rightarrow \quad$ à pression constante : $dH = \delta Q \quad$ et $\quad dH = \delta Q$

$\rightarrow \quad dH = C_p dT = mc_p dT = nMc_p dT = nC_{pm} dT$

Pour une mole de gaz parfait, on a donc : $\quad dU = C_{vm}\, dT$ et $dH = C_{pm}\, dT$.

A partir des deux relations : $\quad C_{pm} - C_{vm} = R$ et $\frac{C_{pm}}{C_{vm}} = \gamma$,

on en déduit : $\quad C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad$ et $\quad C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$.

Physiquement, C_{pm} et C_{vm} correspondent au transfert thermique molaire échangé par le système pour une variation de température de 1 K au cours d'une transformation isobare, respectivement isochore.

2) A chaque instant le système est en équilibre thermodynamique interne : sa pression est définie est uniforme à chaque instant et $\delta W = -PdV$.

Ainsi : $$\delta W = -PdV = -cte.\frac{dV}{V^k},$$

soit : $$W = -cte.\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^k} = -cte.\frac{1}{1-k}.\left(V_2^{1-k} - V_1^{1-k}\right)$$

$cte = P_1V_1^k \quad \rightarrow \quad W = -P_1V_1^k.\frac{1}{1-k}.\left(V_2^{1-k} - V_1^{1-k}\right)$

$\rightarrow \quad W = -\frac{1}{1-k}.\left(P_1V_1^kV_2^{1-k} - P_1V_1\right)$

$P_1V_1^k = P_2V_2^k \quad \rightarrow \quad W = -\frac{1}{1-k}.\left(P_2V_2^kV_2^{1-k} - P_1V_1\right) = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{k-1}$

3) Pour une mole d'un gaz parfait,

$$dU = C_{vm}\, dT \rightarrow \quad \Delta U = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma - 1}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

exosup.com page facebook

Le bilan énergétique appliqué au système gazeux s'écrit : $\Delta U = Q + W \quad \rightarrow \quad Q = \Delta U - W$

d'où : $$Q = (P_2V_2 - P_1V_1)\left[\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{k-1}\right],$$

ou encore : $$Q = \frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} R\,(T_2 - T_1)$$

Q est donc de la forme $Q = C_m\,(T_2 - T_1)$, avec $C_m = \frac{k-\gamma}{(\gamma-1)(k-1)} R$.

4) On rappelle que :

- pour une transformation isochore : $dQ = \delta U = C_{vm}\,dT \quad \rightarrow \quad C_{vm} = (\partial Q / \partial T)_V$

- pour une transformation isobare : $dQ = \delta H = C_{pm}\,dT \quad \rightarrow \quad C_{pm} = (\partial Q / \partial T)_P$

- pour une transformation polytropique : $\delta Q = C_m\,dT \quad \rightarrow \quad C_m = (\partial Q/\partial T)_{PV^\gamma}$

C_{vm}, C_{pm} et C_m on la même unité : $J.K^{-1}.mol^{-1}$, C_m apparaît donc comme le transfert thermique molaire échangé par le système pour une variation de température de 1 K au cours d'une transformation polytropique.

5) **<u>k = 0</u>** : $C_m = \frac{\gamma}{\gamma-1} R$, soit $C_m = C_{pm}$; la transformation est isobare puisque $PV^0 = P = cte$.

<u>k = 1</u> : $C_m \rightarrow \infty$, ce qui correspond au cas où le système peut emmagasiner une quantité de chaleur quelconque sans variation de température. En effet, pour que $\delta Q = C_m\,dT$ soit finie pour $C_m \rightarrow \infty$, il faut que $dT = 0$. La transformation est alors isotherme, ce qu'on retrouve puisque si k = 1, PV^1 = cte, or le gaz est parfait, soit PV = RT = cte.

<u>k = γ</u> : $C_m = 0$; la transformation est adiabatique caractérisée par PV^γ = cte.
Dire que C_m est nulle revient à dire que le système n'a pas la capacité d'échanger de la chaleur avec le milieu extérieur puisque $\delta Q = C_m\,dT = 0$. Noter bien que cela n'empêche pas la température du système de varier, la transformation n'est pas isotherme.

<u>k → ∞</u> : $C_m = \frac{1}{\gamma-1} R$; soit $C_m = C_{vm}$; la transformation est isochore puisque $PV^k = cte$ s'écrit encore $P^{1/k}V = cte$, soi si $k \rightarrow \infty$, V = cte .

On regroupe les résultats dans le tableau suivant :

transformation	**capacité thermique**
isobare, P = cte	C_{pm}
isochore, V = cte	C_{vm}
isotherme, T = cte	infinie
adiabatique	nulle

<u>Corrigé Exercice 3</u> :

1. $dU = m\,c_v\,dT \Rightarrow \quad U = m\,c_v\,T + U_o$.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{m\,c_v dT + PdV}{T} = mc_v\frac{dT}{T} + mr\frac{dV}{V}.$$

En différenciant l'équation des gaz parfaits PV = nRT, on obtient :

$PdV + VdP = nRdT \quad \rightarrow \quad dV = \frac{nR}{P}dT - \frac{V}{P}dP \quad \rightarrow \quad \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$

$\rightarrow \quad dS = mc_V \frac{dT}{T} + mr\frac{dV}{V} = mc_V \frac{dT}{T} + mr\left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}\right) = m(c_V + r)\frac{dT}{T} - mr\frac{dP}{P} = mc_P \frac{dT}{T} - mr\frac{dP}{P}$

$\rightarrow \quad dS = mc_P \frac{dT}{T} - mr\frac{dP}{P} \qquad \Rightarrow \quad \boxed{S = mc_P.\ln(T) - mr\ln(P) + S_o}$

Ce résultat peut être obtenu par intégration directe de la différentielle : $dS = mc_V \frac{dT}{T} + mr\frac{dV}{V}$

$\Rightarrow \quad S = m\,c_V.\ln(T) + mr.\ln(V) + S'_o \quad \Rightarrow \quad S = m\,c_V.\ln(T) + m\,r\ln\left(\frac{mrT}{P}\right) + S'_o$

$\Rightarrow \quad S = mc_V.\ln(T) + mr\ln(mrT) - mr\ln(P) + S'_o$

$\Rightarrow \quad S = \{mc_V + mr\}\ln(T) - mr\ln P + \{mr\ln(mr) + S'_o\}$

$\Rightarrow \quad \boxed{S = mc_P.\ln(T) - mr\ln(P) + S_o}$.

2. Le gaz est parfait, la transformation est isotherme $\Rightarrow \quad P_2V_2 = P_1V_1 = mrT_o$:

$\Rightarrow \quad dU = mc_vdT = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = W_r + Q_r = mc_V\,\Delta T = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_r = -W_r$.

$W_r = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -mrT_o \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -mrT_o \ln\frac{V_2}{V_1} = mrT_o \ln\frac{P_2}{P_1} \quad \Rightarrow \quad Q_r = -mrT_o \ln\frac{P_2}{P_1}$

$\Delta S = \frac{Q_r}{T_o}$, soit : $\Delta S = -m\,r\ln\frac{P_2}{P_1} = m\,r\ln\frac{V_2}{V_1}$

3. La transformation est irréversible et isotherme : $\Delta U = W_i + Q_i = 0$

3.a - $\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad -Q_i = W_i = -\int P_e.dV = -\int_{V_1}^{V_2} P_2.dV = -P_2\int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2(V_2 - V_1)$.

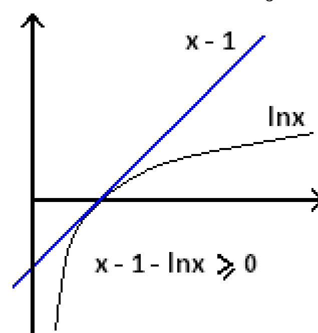
$P_1V_1 = mrT_o \Rightarrow V_1 = \frac{mrT_o}{P_1} \quad \Rightarrow \quad P_2V_1 = mrT_o\frac{P_2}{P_1} \quad \Rightarrow \quad P_2(V_1 - V_2) = mrT_o\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$

$\Rightarrow \quad W_i = mrT_o\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$ et $Q_i = -mrT_o\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$

3.b - $\Delta S - \frac{Q_i}{T_o} = -mr\ln\frac{P_2}{P_1} + mr\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right)$ soit : $\Delta S - \frac{Q_i}{T_o} = mr\left(\frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln\frac{P_2}{P_1}\right)$.

En posant : $x = \frac{P_2}{P_1} \quad \Rightarrow \quad \Delta S - \frac{Q_i}{T_o} = mr[x - 1 - \ln x] \geq 0$. (cas où $P_2 > P_1$)

Transformation irréversible $\rightarrow \quad S^i \geq 0 \quad \rightarrow \quad \Delta S - \frac{Q_i}{T_o} = S^i = mr[x - 1 - \ln x] \geq 0$.



3.c - Etude de la quantité $W_i - W_r$:

Pour une transformation réversible : $\Delta U = W_r + Q_r$;

$\Delta S = S^e + S^i = S^e$ ($S^i = 0$ car transformation réversible)

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_o} \quad \Rightarrow \quad W_r = \Delta U - Q_r = \Delta U - T_o.\Delta S$$

Pour une transformation réversible : $\Delta U = W_i + Q_i$

$$\Delta S = S^e + S^i = \frac{Q_i}{T_o} + S^i \quad \Rightarrow \quad Q_i = T_o \Delta S - T_o S^i \quad \Rightarrow \quad W_i = \Delta U - Q_i = \Delta U - T_o.\Delta S + T_o.S^i .$$

$$W_i - W_r = \Delta U - T_o.\Delta S + T_o.S^i - \Delta U + T_o.\Delta S = T_o.S^i > 0 \quad \Rightarrow \quad W_i = W_r + T_o.S^i .$$

D'après 3) : $W_r = m\, r\, T_o \ln\frac{P_2}{P_1}$, et d'après **4.a** : $W_i = mrT_o\left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{P_2}{P_1} - 1\right) > \left(\ln\frac{P_2}{P_1}\right)$

$\Rightarrow W_i > W_r \Rightarrow$ "La transformation réversible est plus efficace que la transformation irréversible".

4.a) La transformation étant réversible : $W_r = \Delta U - Q_r = \Delta U - T_o.\Delta S$.

4.b) $W_i - W_r = T_o.S^i = 0$ (transformation réversible) donc $W_r = W_i$.